

TRAITE DE L'OPERATION EN MATERIE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Date d'expédition (jour/mois/année) 13 août 2001 (13.08.01)	ETATS-UNIS D'AMERIQUE en sa qualité d'office élu
Demande internationale no PCT/FR00/02841	Référence du dossier du déposant ou du mandataire B13403.3DMT
Date du dépôt international (jour/mois/année) 12 octobre 2000 (12.10.00)	Date de priorité (jour/mois/année) 13 octobre 1999 (13.10.99)
Déposant DEUTSCH, Sylvain etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

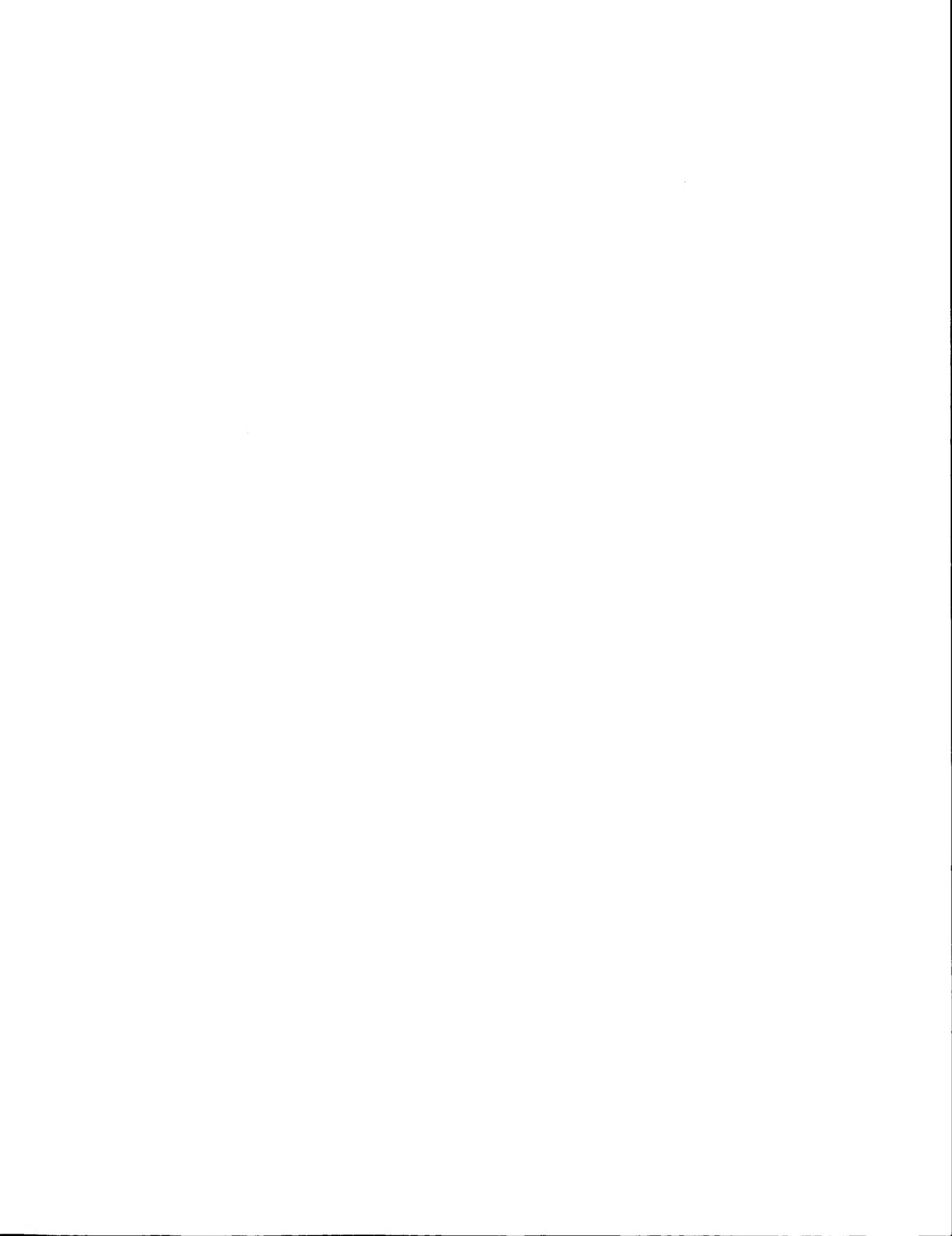
17 avril 2001 (17.04.01)

dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection a été faite
 n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

<p>Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse</p> <p>no de télécopieur: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Fonctionnaire autorisé</p> <p>S. Mafla (Fax 338.87.40)</p> <p>no de téléphone: (41-22) 338.83.38</p>
--	---



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

**NOTIFICATION RELATIVE
A LA PRESENTATION OU A LA TRANSMISSION
DU DOCUMENT DE PRIORITE**

(instruction administrative 411 du PCT)

Expéditeur : le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

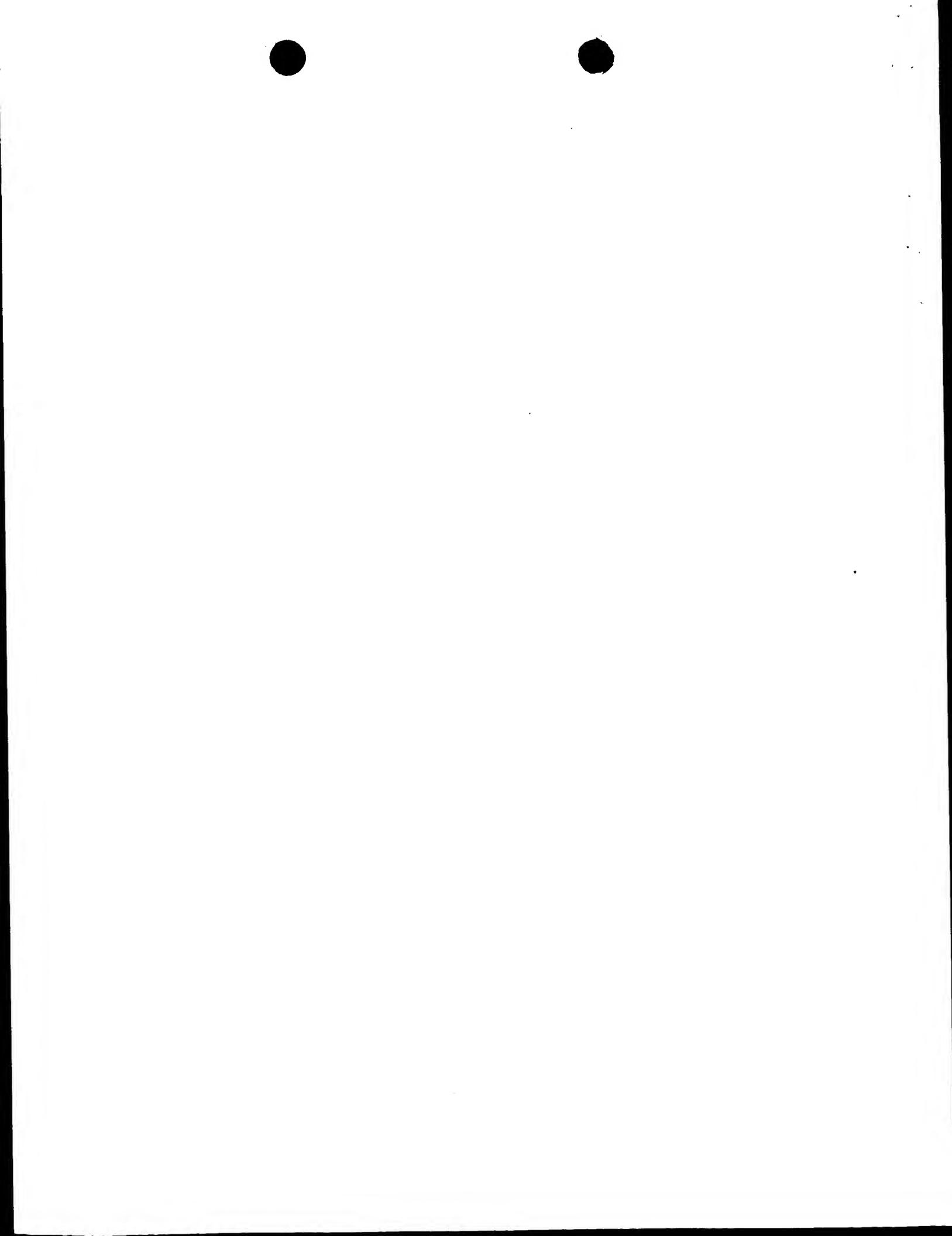
DES TERMES, Monique
c/o Brevatome
3, rue du Docteur Lancereaux
F-75008 Paris
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 14 novembre 2000 (14.11.00)	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire B13403.3DMT	NOTIFICATION IMPORTANTE
Demande internationale no PCT/FR00/02841	Date du dépôt international (jour/mois/année) 12 octobre 2000 (12.10.00)
Date de publication internationale (jour/mois/année) Pas encore publiée	Date de priorité (jour/mois/année) 13 octobre 1999 (13.10.99)
Déposant COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE etc	

1. La date de réception (sauf lorsque les lettres "NR" figurent dans la colonne de droite) par le Bureau international du ou des documents de priorité correspondant à la ou aux demandes énumérées ci-après est notifiée au déposant. Sauf indication contraire consistant en un astérisque figurant à côté d'une date de réception, ou les lettres "NR", dans la colonne de droite, le document de priorité en question a été présenté ou transmis au Bureau international d'une manière conforme à la règle 17.1.a) ou b).
2. Ce formulaire met à jour et remplace toute notification relative à la présentation ou à la transmission du document de priorité qui a été envoyée précédemment.
3. Un astérisque(*) figurant à côté d'une date de réception dans la colonne de droite signale un document de priorité présenté ou transmis au Bureau international mais de manière non conforme à la règle 17.1.a) ou b). Dans ce cas, l'attention du déposant est appelée sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.
4. Les lettres "NR" figurant dans la colonne de droite signalent un document de priorité que le Bureau international n'a pas reçu ou que le déposant n'a pas demandé à l'office récepteur de préparer et de transmettre au Bureau international, conformément à la règle 17.1.a) ou b), respectivement. Dans ce cas, l'attention du déposant est appelée sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.

<u>Date de priorité</u>	<u>Demande de priorité n°</u>	<u>Pays, office régional ou office récepteur selon le PCT</u>	<u>Date de réception du document de priorité</u>
13 octo 1999 (13.10.99)	99/12766	FR	03 nove 2000 (03.11.00)

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé: Ellen Moyse no de téléphone (41-22) 338.83.38
---	---



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

AVIS INFORMANT LE DEPOSANT DE LA COMMUNICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE AUX OFFICES DESIGNES

(règle 47.1.c), première phrase, du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

DES TERMES, Monique
c/o Brevatome
3, rue du Docteur Lancereaux
F-75008 Paris
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année)
19 avril 2001 (19.04.01)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire
B13403.3DMT

AVIS IMPORTANT

Demande internationale no PCT/FR00/02841	Date du dépôt international (jour/mois/année) 12 octobre 2000 (12.10.00)	Date de priorité (jour/mois/année) 13 octobre 1999 (13.10.99)
---	---	--

Déposant
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE etc

- Il est notifié par la présente qu'à la date indiquée ci-dessus comme date d'expédition de cet avis, le Bureau international a communiqué, comme le prévoit l'article 20, la demande internationale aux offices désignés suivants:
US

Conformément à la règle 47.1.c, troisième phrase, ces offices acceptent le présent avis comme preuve déterminante du fait que la communication de la demande internationale a bien eu lieu à la date d'expédition indiquée plus haut, et le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale à l'office ou aux offices désignés.

- Les offices désignés suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle cette communication doit être effectuée à cette date:
CA,EP,JP

La communication sera effectuée seulement sur demande de ces offices. De plus, le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale aux offices en question (règle 49.1a-bis)).

- Le présent avis est accompagné d'une copie de la demande internationale publiée par le Bureau international le 19 avril 2001 (19.04.01) sous le numéro WO 01/27934

RAPPEL CONCERNANT LE CHAPITRE II (article 31.2)a) et règle 54.2)

Si le déposant souhaite reporter l'ouverture de la phase nationale jusqu'à 30 mois (ou plus pour ce qui concerne certains offices) à compter de la date de priorité, la demande d'examen préliminaire international doit être présentée à l'administration compétente chargée de l'examen préliminaire international avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité.

Il appartient exclusivement au déposant de veiller au respect du délai de 19 mois.

Il est à noter que seul un déposant qui est ressortissant d'un Etat contractant du PCT lié par le chapitre II ou qui y a son domicile peut présenter une demande d'examen préliminaire international.

RAPPEL CONCERNANT L'OUVERTURE DE LA PHASE NATIONALE (article 22 ou 39.1))

Si le déposant souhaite que la demande internationale procède en phase nationale, il doit, dans le délai de 20 mois ou de 30 mois, ou plus pour ce qui concerne certains offices, accomplir les actes mentionnés dans ces dispositions auprès de chaque office désigné ou élu.

Pour d'autres informations importantes concernant les délais et les actes à accomplir pour l'ouverture de la phase nationale, voir l'annexe du formulaire PCT/IB/301 (Notification de la réception de l'exemplaire original) et le volume II du Guide du déposant du PCT.

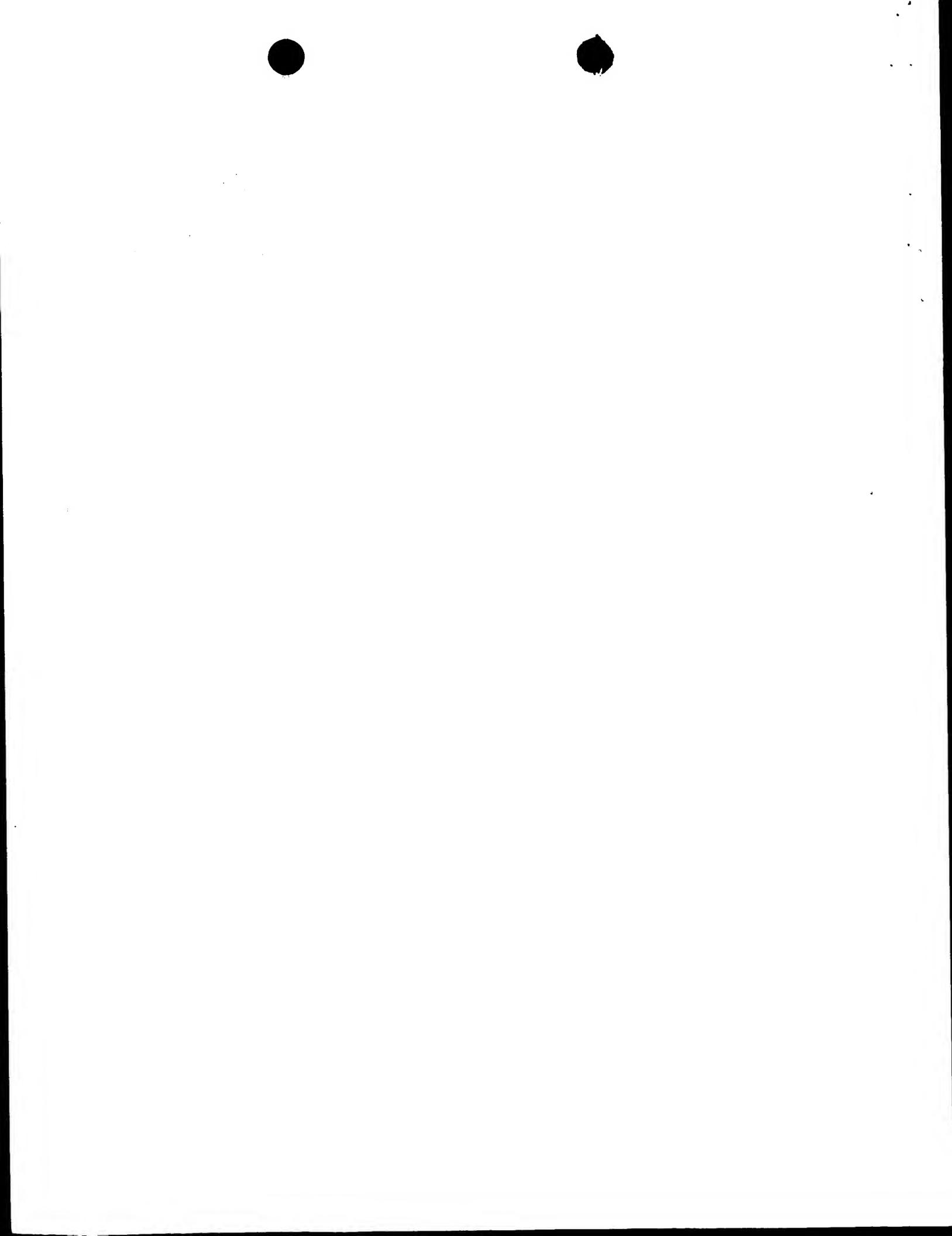
Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

no de télecopieur (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé

J. Zahra

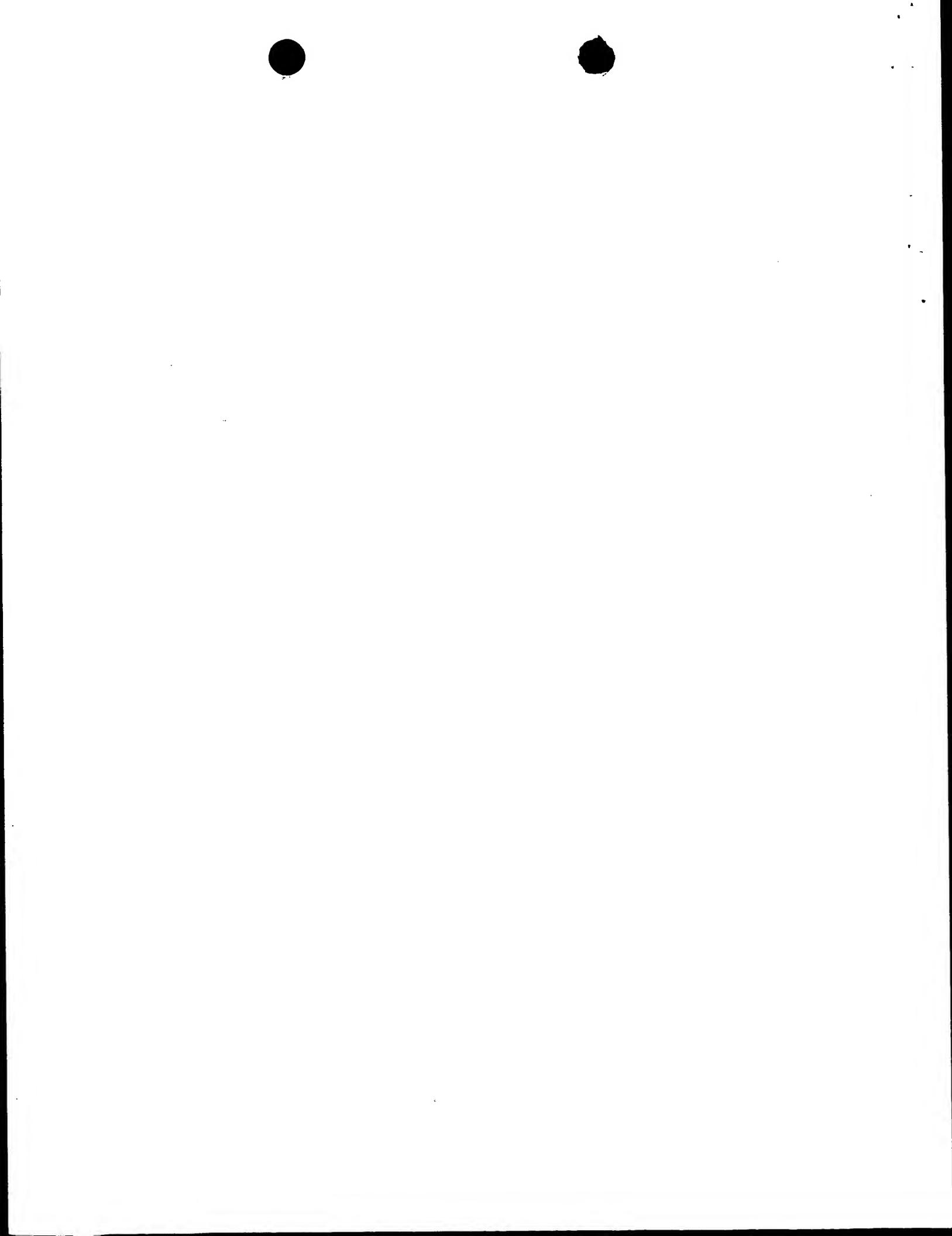
no de téléphone (41-22) 338.83.38



Suite du formulaire PCT/IB/308

AVIS INFORMANT LE DEPOSANT DE LA COMMUNICATION DE
LA DEMANDE INTERNATIONALE AUX OFFICES DESIGNES

Date d'expédition (jour/mois/année) 19 avril 2001 (19.04.01)	AVIS IMPORTANT
Référence du dossier du déposant ou du mandataire B13403.3DMT	Demande internationale no PCT/FR00/02841
<p>Il est notifié au déposant que, au moment de l'établissement du présent avis, le délai fixé à la règle 46.1 pour le dépôt de modifications selon l'article 19 n'était pas encore expiré et que le Bureau international n'avait pas reçu de modifications ni de déclaration l'informant que le déposant ne souhaitait pas présenter de modifications.</p>	



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/FR 00/02841

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 G21F9/30 C04B35/58 C04B35/563 C04B35/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 G21F C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 058 618 A (ARMINES) 25 August 1982 (1982-08-25) the whole document -----	8,14
A	FR 2 503 695 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 15 October 1982 (1982-10-15) the whole document -----	8,14

Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
---	--

14 February 2001

21/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Brothier, J-A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/02841

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0058618 A	25-08-1982	FR 2499967 A	20-08-1982
FR 2503695 A	15-10-1982	NONE	

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

REC'D 19 SEP 2001

CPIA

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire B13403.3 MDT	POUR SUITE A DONNER	voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)
Demande internationale n° PCT/FR00/02841	Date du dépôt international (jour/mois/année) 12/10/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 13/10/1999
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB G21F9/30		
Déposant COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE		

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.

2. Ce RAPPORT comprend 4 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.

Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

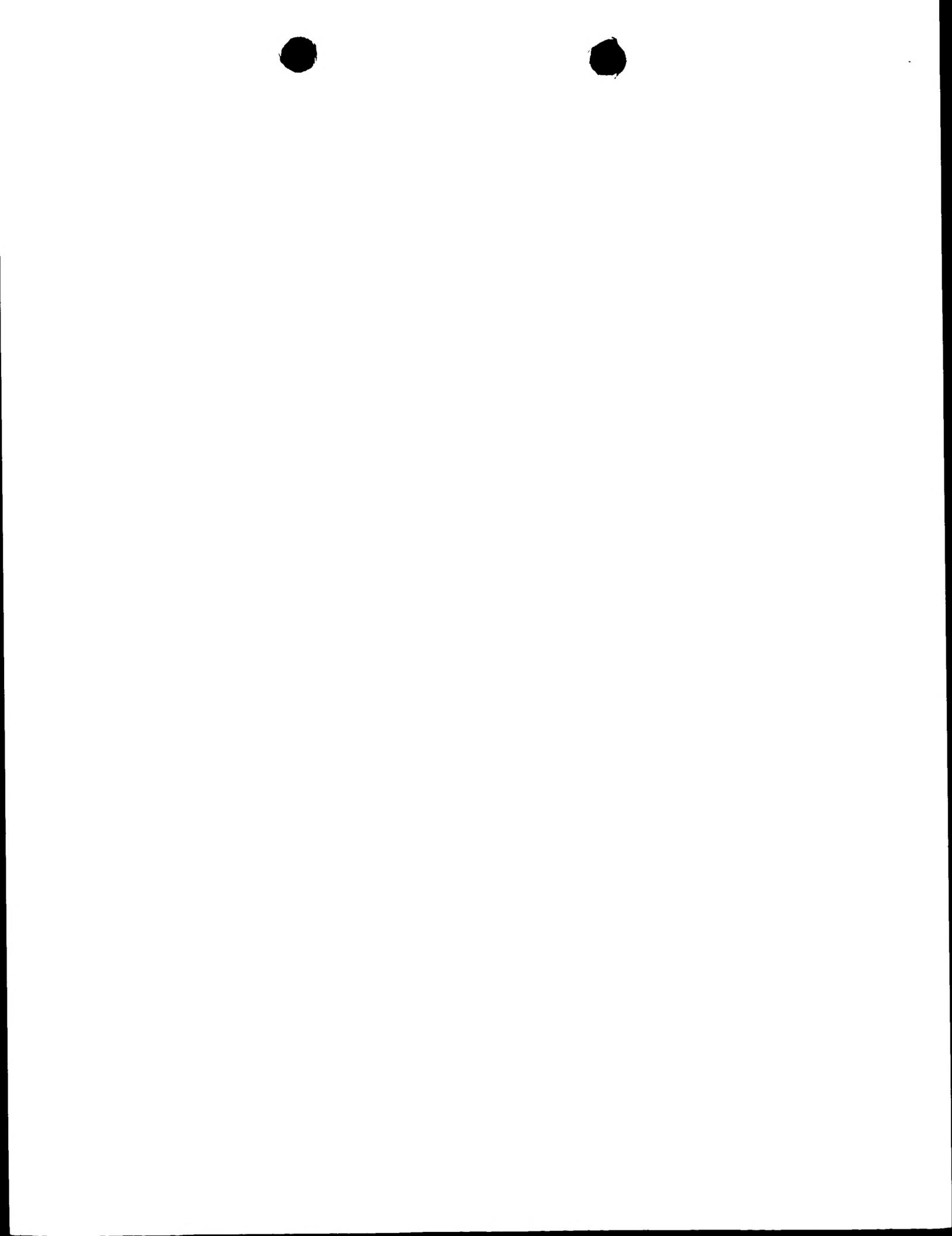
Ces annexes comprennent feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I Base du rapport
- II Priorité
- III Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV Absence d'unité de l'invention
- V Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI Certains documents cités
- VII Irrégularités dans la demande internationale
- VIII Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 17/04/2001	Date d'achèvement du présent rapport 17.09.2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Gianni, G N° de téléphone +49 89 2399 2660





**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/02841

I. Base du rapport

1. En ce qui concerne les **éléments** de la demande internationale (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)*):

Description, pages:

1-9 version initiale

Revendications, N°:

1-15 version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

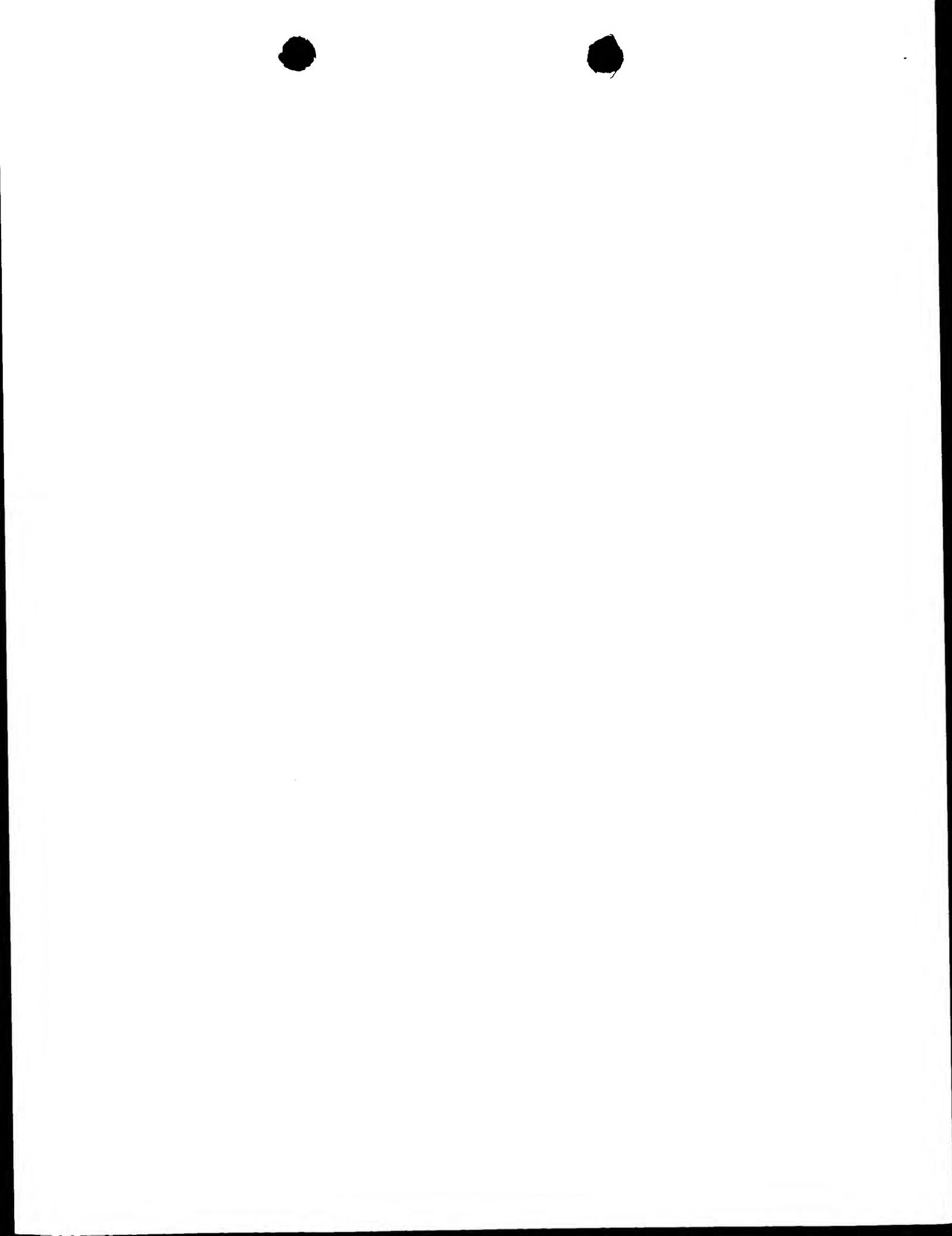
- la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire international (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listages des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- de la description, pages :
- des revendications, n°s :
- des dessins, feuilles :



**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/02841

5. Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)

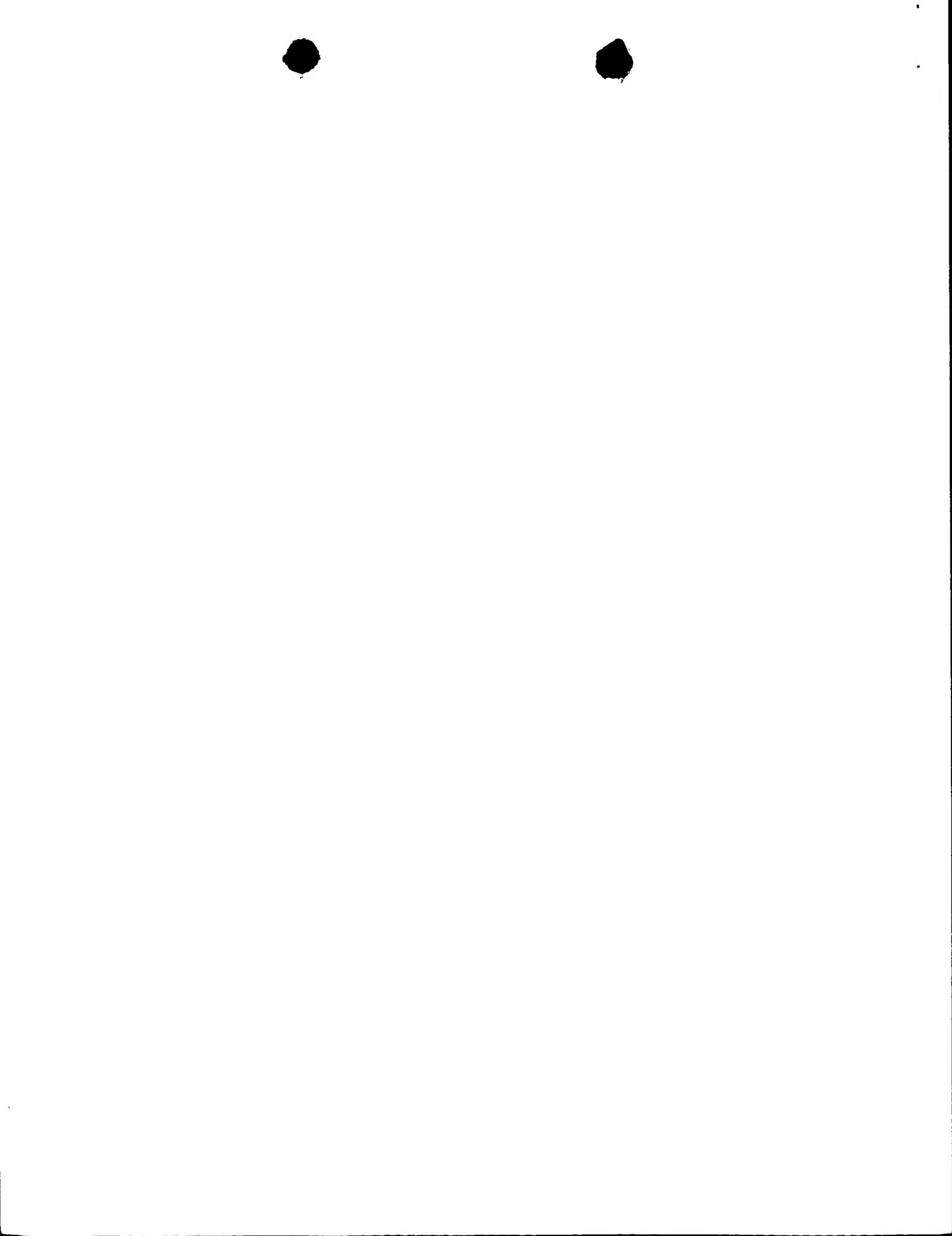
6. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 1-15 Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications 1-15 Non : Revendications
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-15 Non : Revendications

2. Citations et explications
voir feuille séparée



Concernant le Point V

Domaine technique: La demande concerne une matrice de confinement pour le stockage des déchets radioactifs ou l'incinération de tels éléments et un procédé idoine.

Etat de la technique: Le document D:WO95/02886 propose de conditionner ces déchets dans des matrices apatitiques. La carbure de bore a été utilisé comme absorbant dans les barres de commande de réacteurs nucléaires et comme modérateur pour des cibles d'incinération.

Inconvénients: Le carbure de bore est sujet à une corrosion accélérée en milieux aqueux ce qui la rend impropre à une utilisation comme matrice de confinement dans le cas d'un stockage de longue durée en présence de l'eau.

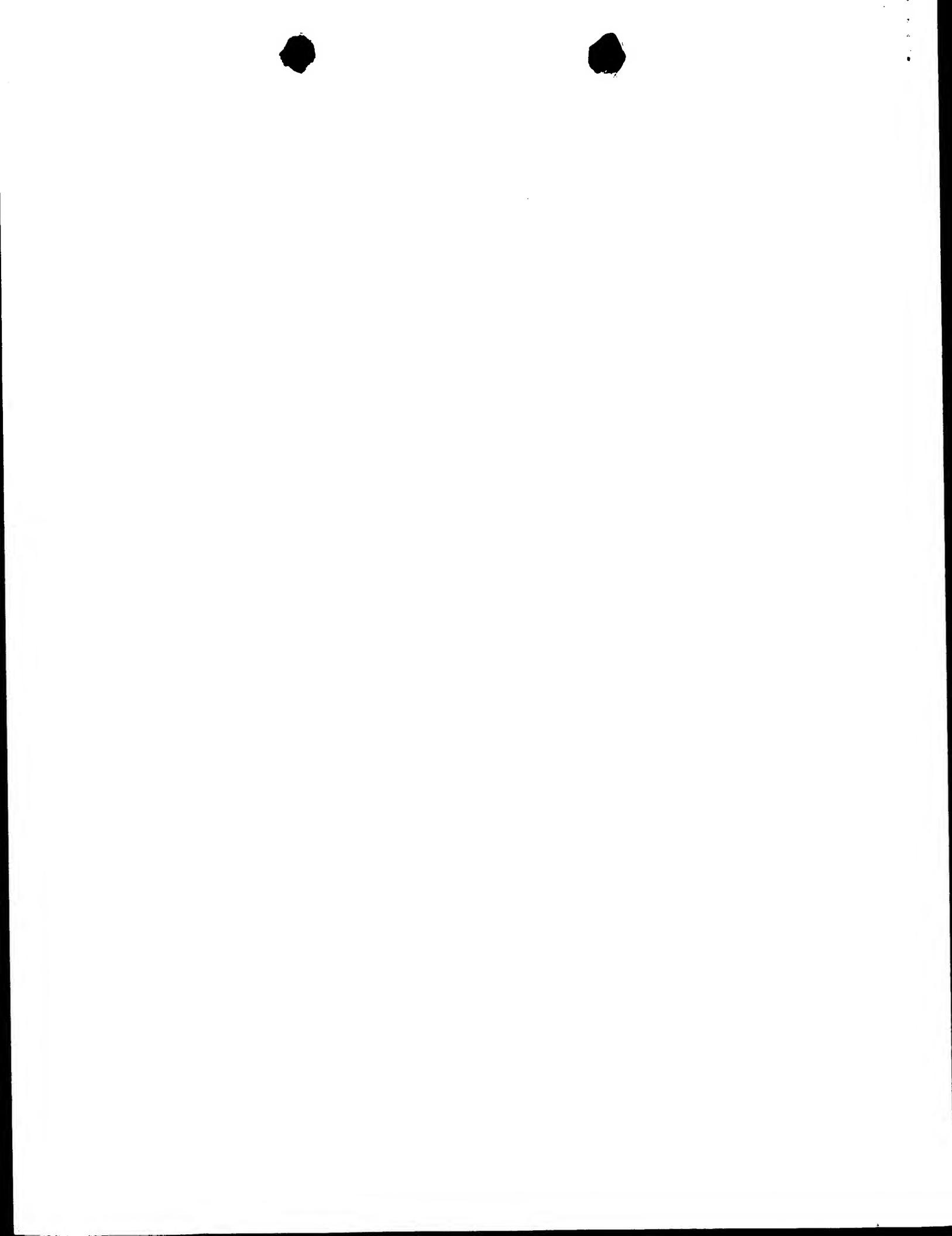
Objet: L'utilisation de B_4C et d'autres composés de bore comme matrice de confinement.

Solution: Utiliser au moins un composé de bore cristallin de structure rhomboédrique incluant les éléments radioactifs à vie longue.

Evaluation: A l'intérieur de la maille rhomboédrique se trouve un groupement de 2 ou 3 atomes situés dans les espaces vides, c'est-à-dire au centre du rhomboèdre. Cette structure est avantageuse car les atomes situés dans les espaces vides peuvent être échangés pour y insérer des atomes d'éléments radioactifs tout en conservant les propriétés de stabilité sous rayonnement du carbure de bore B_4C .

Si le carbone est remplacé par d'autres éléments, on évite la formation d'une couche d'anhydride borique soluble en milieu aqueux en présence du rayonnement et donc de la corrosion.

Les documents cités dans le rapport de recherche, qu'ils soient considérés individuellement ou combinés entre eux, ne pouvaient suggérer le recours aux différents moyens indiqués dans les revendications 1,8 et 14 pour la réalisation de l'idée d'ensemble.



Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

3

Applicant's or agent's file reference B13403.3DMT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR00/02841	International filing date (day/month/year) 12 October 2000 (12.10.00)	Priority date (day/month/year) 13 October 1999 (13.10.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC G21F 9/30,		
Applicant COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

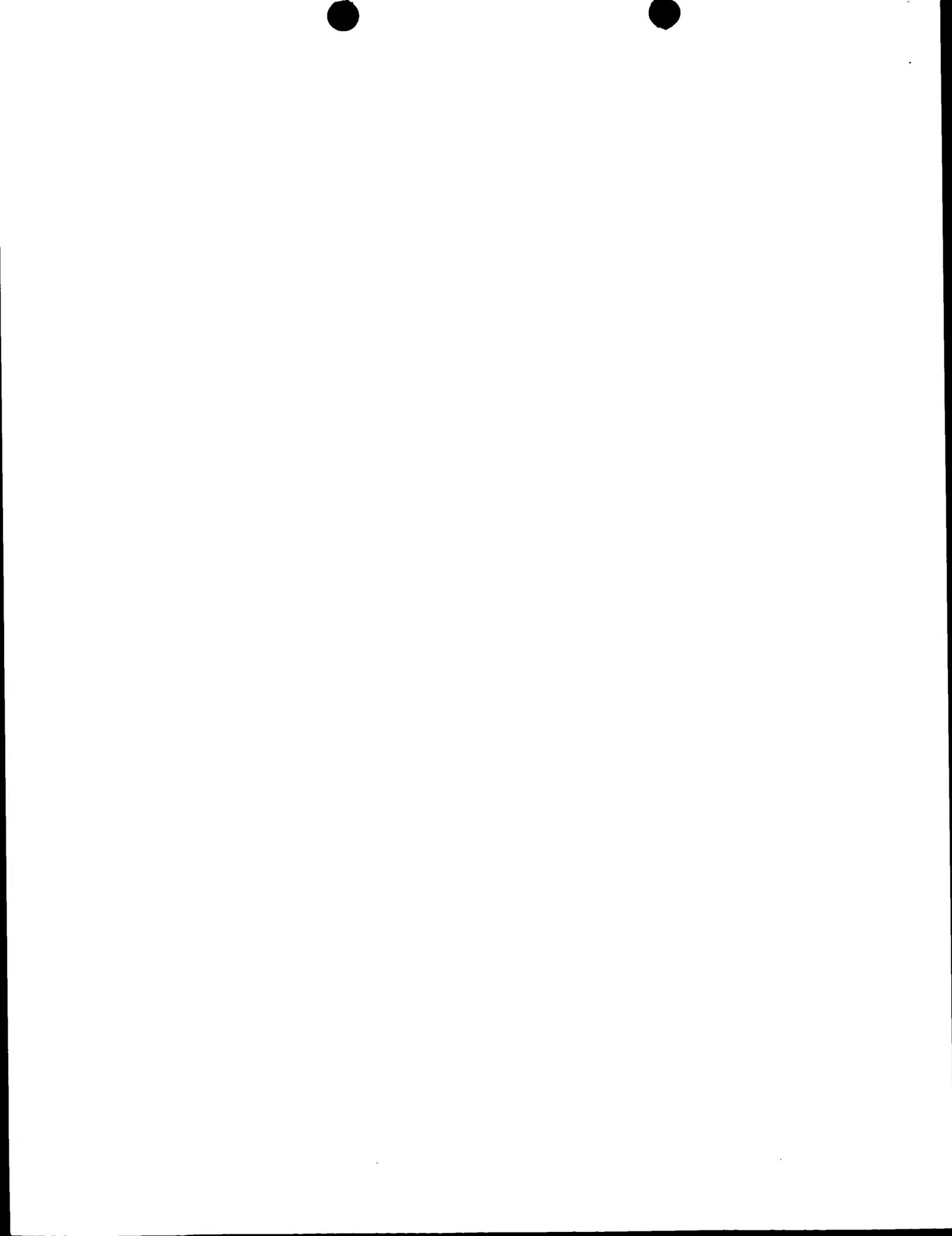
This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I Basis of the report
- II Priority
- III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV Lack of unity of invention
- V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI Certain documents cited
- VII Certain defects in the international application
- VIII Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 17 April 2001 (17.04.01)	Date of completion of this report 17 September 2001 (17.09.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR00/02841

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

the international application as originally filed.

the description. pages 1-9, as originally filed,

pages _____, filed with the demand,

pages _____, filed with the letter of _____,

pages _____, filed with the letter of _____.

the claims. Nos. 1-15, as originally filed,

Nos. _____, as amended under Article 19,

Nos. _____, filed with the demand,

Nos. _____, filed with the letter of _____,

Nos. _____, filed with the letter of _____.

the drawings. sheets/fig _____, as originally filed,

sheets/fig _____, filed with the demand,

sheets/fig _____, filed with the letter of _____,

sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

the description, pages _____

the claims, Nos. _____

the drawings, sheets/fig _____

3. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/FR 00/02841

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-15	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-15	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-15	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Technical field: The present application concerns a confinement matrix for the storage of radioactive waste or the incineration of same, and a corresponding method.

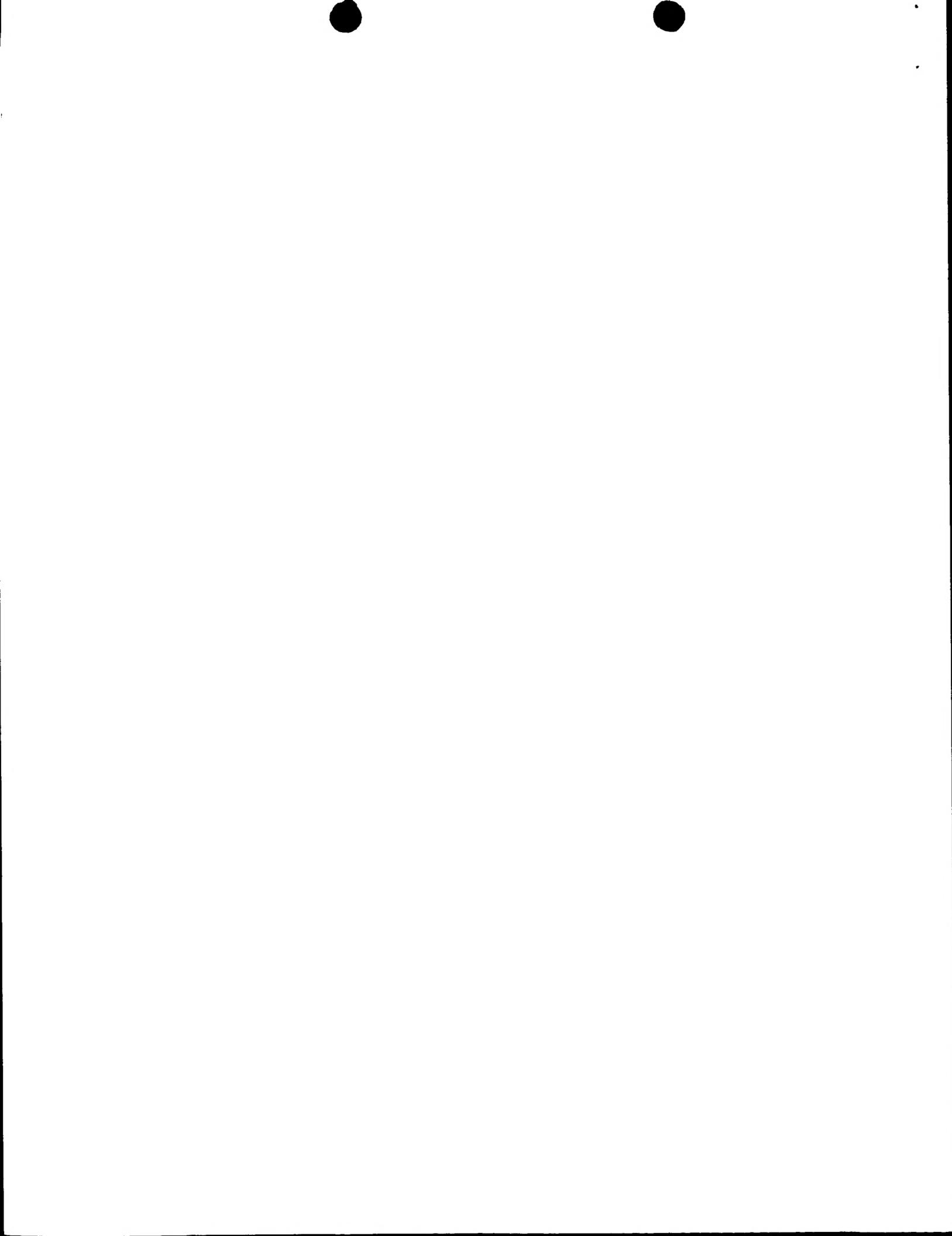
Prior art: Document WO95/02886 (D) proposes conditioning said waste in apatite matrixes. Boron carbide has been used as an absorber in nuclear reactor control rods and as a moderator for material to be incinerated.

Drawbacks: Boron carbide undergoes rapid corrosion in aqueous media. The use thereof as a confinement matrix is therefore unsuitable for long-term storage in the presence of water.

Aim: The use of B_4C and other boron compounds as a confinement matrix.

Solution: Using one or more crystalline boron compounds having a rhombohedral structure and containing long-lived radioactive elements.

Assessment: In the empty spaces of the rhombohedral lattice, i.e. at the centre of the rhombohedron, there is a grouping of 2 to 3 atoms.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

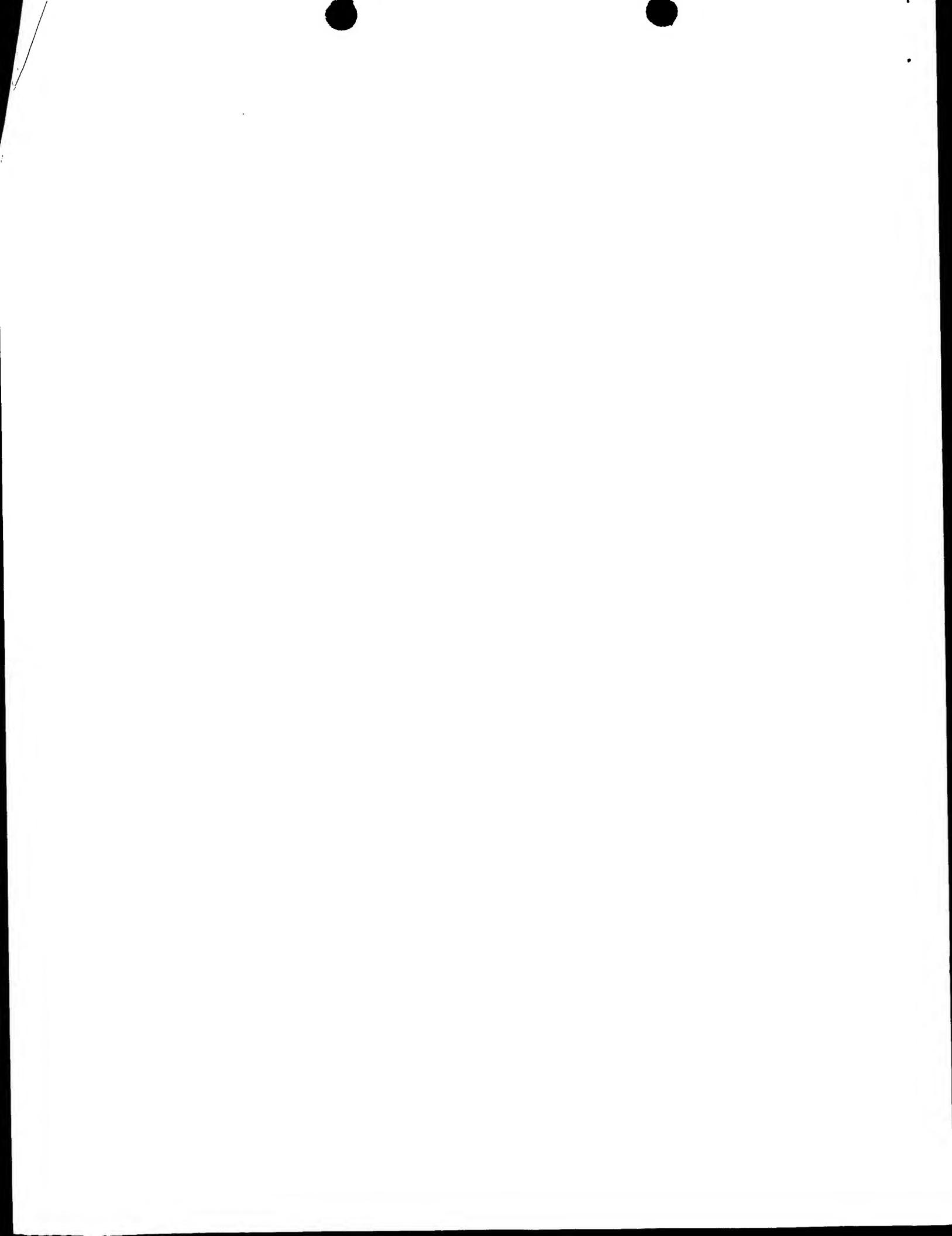
International application No.

PCT/FR 00/02841

This structure is advantageous in that the atoms located in the empty spaces can be exchanged and atoms of radioactive elements inserted therein, without affecting the radiation-stability properties of boron carbide B₄C.

Replacing carbon with other elements avoids the formation of a water-soluble boric anhydride layer in the presence of radiation, and hence, avoids corrosion.

The documents cited in the search report, whether taken individually or in combination, do not suggest the use of the various means defined in Claims 1, 8 and 14 to achieve the general concept.



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
19 avril 2001 (19.04.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/27934 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷: G21F 9/30,
C04B 35/58, 35/563, 35/01

F-91120 Palaiseau (FR). **GOSSET, Dominique** [FR/FR];
21, rue Ferdinand Jamin, F-92340 Bourg la Reine (FR).
SIMEONE, David [FR/FR]; Résidence du Bourg Neuf,
25, rue de l'Eglise, F-92160 Antony (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:

PCT/FR00/02841

(22) Date de dépôt international:

12 octobre 2000 (12.10.2000)

(25) Langue de dépôt:

français

(74) Mandataire: **DES TERMES, Monique**; c/o Brevatome,
3, rue du Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(26) Langue de publication:

français

(81) États désignés (national): CA, JP, US.

(30) Données relatives à la priorité:

99/12766 13 octobre 1999 (13.10.1999) FR

(84) États désignés (régional): brevet européen (AT, BE, CH,
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE).

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): COM-

MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR];
31-33, rue de la Fédération, F-75752 Paris 15ème (FR).

Publiée:

- Avec rapport de recherche internationale.
- Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): **DEUTSCH,**
Sylvain [FR/FR]; 3, rue Léon Brabant, F-60270 Gouvieux
(FR). **BRY, Philippe** [FR/FR]; 12, sentier de la Godichale,

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

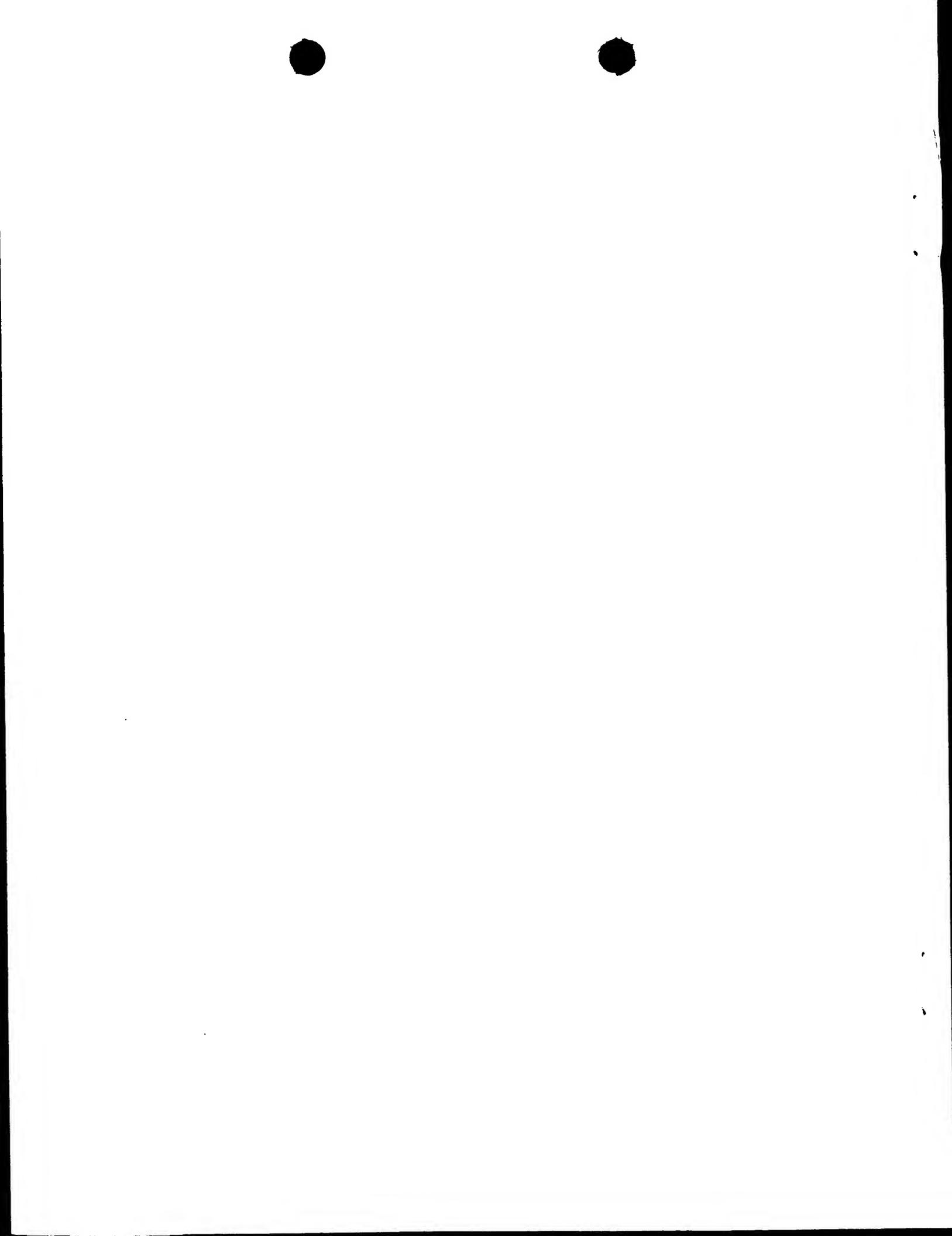
(54) Title: BORON-BASED CONTAINMENT MATRIX FOR THE STORAGE OR TRANSMUTATION OF LONG-LIFE RADIACTIVE ELEMENTS

(54) Titre: MATRICE DE CONFINEMENT A BASE DE BORE POUR LE STOCKAGE OU LA TRANSMUTATION D'ELEMENTS RADIOACTIFS A VIE LONGUE

(57) Abstract: The invention relates to a containment matrix for the storage or the incineration of at least one long-life radioactive element, comprising at least one crystalline boron compound with a rhombohedral structure in which the long-life radioactive element(s) are included. Said boron compound can be of type B₃Si, B₆O or B₄C.

WO 01/27934 A1

(57) Abrégé: L'invention concerne une matrice de confinement pour le stockage ou l'incinération d'au moins un élément radioactif à vie longue, comprenant au moins un composé de bore cristallin de structure rhomboédrique incluant le(s) élément(s) radioactif(s) à vie longue. Le composé de bore peut être du type B₃Si, B₆O ou B₄C.



MATRICE DE CONFINEMENT A BASE DE BORE POUR LE STOCKAGE OU LA TRANSMUTATION
D'ELEMENTS RADIOACTIFS A VIE LONGUE

DESCRIPTION

Domaine technique

5 La présente invention concerne une matrice de confinement pour le stockage de déchets radioactifs, constitué par des éléments radioactifs à vie longue tels que les produits de fission à vie longue et les actinides. Elle concerne également l'incinération de
10 tels éléments, en particulier les actinides.

Dans les installations de retraitement de combustibles nucléaires usés, il reste en fin de traitement quelques éléments actinides à vie longue et des produits de fission à vie longue qui doivent être
15 conditionnés en vue d'un stockage à long terme dans des matrices très résistantes.

Les matériaux utilisables comme matrice doivent présenter des caractéristiques de stabilité chimique, de stabilité aux rayonnements et de stabilité
20 à la température très élevées pour isoler les éléments radioactifs de l'environnement et les maintenir dans cet état isolé pendant des durées très longues en raison de leur période radioactive.

Dans le cas des actinides, on peut aussi
25 assurer le traitement de ces déchets radioactifs par transmutation dans des réacteurs nucléaires, cette opération étant dénommée ici « incinération ». Il

convient donc de les inclure dans des matrices susceptibles d'être soumises à l'irradiation.

Etat de la technique antérieure

Actuellement, la matrice retenue pour le stockage à long terme de déchets radioactifs à vie longue est le verre, mais on recherche toujours de nouveaux matériaux présentant des caractéristiques encore meilleures pour ce conditionnement.

A la suite de recherches récentes, on a proposé de conditionner ces déchets dans des matrices apatitiques, comme il est décrit dans WO95/02886 [1]. Des recherches ont été poursuivies pour trouver d'autres matériaux susceptibles d'être utilisés comme matrice de confinement ou d'incinération des éléments radioactifs à vie longue tels que les produits de fission à vie longue comme Cs, Sr, Tc, ..., etc, et les actinides.

Parmi les matériaux envisageables, les matériaux à base de bore pourraient être intéressants car le bore est un élément absorbant ou modérateur de neutrons. Jusqu'à présent on a utilisé un seul borure tel que le carbure de bore comme absorbant dans les barres de commande de réacteurs nucléaires à neutrons rapides et de réacteurs à eau pressurisée, et comme modérateur pour des cibles d'incinération. On a ainsi pu constater que ce matériau présente une grande stabilité sous irradiation en raison de sa structure cristalline particulière. En revanche, il est sujet à une corrosion accélérée en milieu aqueux, ce qui le rend impropre à une utilisation comme matrice de

confinement dans le cas d'un stockage de longue durée dans des formations géologiques en raison de la présence possible d'eau.

Exposé de l'invention

5 La présente invention a précisément pour objet l'utilisation de B₄C et d'autres composés de bore comme matrice de confinement pour le stockage de longue durée ou l'incinération d'éléments radioactifs à vie longue.

10 Selon l'invention, la matrice de confinement pour le stockage ou l'incinération d'au moins un élément radioactif à vie longue, comprend au moins un composé de bore cristallin de structure rhomboédrique incluant le(s) élément(s) radioactif(s) à 15 vie longue.

Ainsi, le composé de bore utilisé présente une structure cristalline analogue à celle du carbure de bore. Celle-ci est caractérisée par une maille rhomboédrique qui se compose, d'une part, d'une armature constituée d'un réseau rigide de polyèdres de 20 12 atomes, appelés icosaèdres, qui confère une grande part des propriétés de ces composés et, d'autre part, d'un groupement de 2 ou 3 atomes situés dans les espaces vides, c'est-à-dire au centre du rhomboèdre. 25 Cette structure est particulièrement intéressante car les atomes situés dans les espaces vides peuvent être échangés pour y insérer des atomes d'éléments radioactifs tout en conservant les propriétés de stabilité sous rayonnement du carbure de bore B₄C.

Selon un premier mode de réalisation de la matrice de confinement de l'invention, le(s) élément(s) radioactif(s) à vie longue sont insérés dans le réseau cristallin du composé de bore. Ils peuvent ainsi être 5 inclus dans les espaces vides situés au centre des rhomboèdres.

Selon un second mode de réalisation de la matrice de l'invention, celle-ci est sous forme de matériau composite dans lequel le(s) élément(s) 10 radioactif(s) à vie longue sont dispersés sous forme d'oxyde, forme précurseur standard, dans le composé de bore de structure rhomboédrique.

Dans ce cas, le composé de bore peut être par exemple B_4C , B_3Si ou B_6O .

15 Dans ce second mode de réalisation, le composé de bore utilisé correspond à du carbure de bore dans lequel on a remplacé le carbone par d'autres éléments.

20 Ce remplacement permet d'obtenir la résistance à la corrosion souhaitée en présence d'un milieu aqueux. En effet, le carbure de bore présente cette corrosion accélérée en raison de la formation sur sa surface d'une couche d'anhydride borique soluble en milieu aqueux et en présence de rayonnement. En 25 remplaçant le carbone par de l'oxygène ou du silicium, on évite la production de cet anhydride borique.

En effet, dans le cas de B_3Si il se forme un film de SiO_2 passivant et, dans le cas de B_6O , il ne peut y avoir d'oxydation complémentaire en B_2O_3 .

30 Ces matrices de l'invention présentent de plus une grande réfractarité car elles ont des points

de fusion très élevés, d'au moins 1800°C, une bonne stabilité sous irradiation, une bonne inertie en milieu aqueux et la possibilité d'incorporer dans cette structure un large spectre d'éléments.

5 On a aussi constaté que dans le cas du composé de bore B₃Si, ce dernier se dégrade moins sous irradiation par des ions hélium que le composé B₄C.

Selon l'invention, on peut adapter la composition du composé de bore à l'utilisation 10 souhaitée de la matrice de confinement. Ainsi, quand la matrice de confinement est destinée à l'incinération d'au moins un élément radioactif, il est intéressant d'utiliser un composé de bore, dans lequel le bore est enrichi en ¹¹B pour profiter des propriétés de 15 modérateur de neutrons de ¹¹B.

Les matrices de confinement de l'invention peuvent être préparées par des procédés faisant appel aux techniques de la métallurgie des poudres.

Aussi, l'invention a également pour objet 20 un procédé de préparation d'une matrice de confinement d'élément(s) radioactif(s) à vie longue comprenant au moins un composé de bore cristallin de structure rhomboédrique dans le réseau cristallin duquel sont insérés le(s) élément(s) radioactif(s) à vie longue, 25 qui consiste à mélanger une poudre dudit (desdits) élément(s) radioactif(s) ou de composé(s) de ce(s) élément(s) à une poudre de bore ou d'un précurseur de bore, puis à faire réagir à chaud le mélange de poudres à une température de 800 à 1500°C, et à fritter les 30 poudres obtenues.

Dans ce procédé, les opérations de réaction à chaud du mélange de poudres et de frittage des poudres obtenues peuvent être effectuées simultanément par frittage réactif du mélange de poudre à une température de 1000 à 1800°C sous une pression de 30 à 5 200 MPa.

Dans ce procédé, le mélange de poudres peut comprendre de plus un ou plusieurs additifs choisis parmi les métaux, les catalyseurs, les oxydes métalliques et tout adjuvant nécessaire pour former la 10 matrice ou améliorer ses propriétés.

Les métaux peuvent être en particulier Mg, Ca, Zn. Ils servent soit de catalyseurs (par exemple magnésiothermie ou calciothermie), soit d'apport 15 d'oxygène (par exemple ZnO).

Lorsque le mélange de poudre comprend un catalyseur celui-ci peut être utilisé pour favoriser la formation du composé de bore de structure rhomboédrique souhaité.

20 Les oxydes métalliques utilisés sont généralement ajoutés également pour favoriser la formation du composé de bore souhaité. A titre d'exemple d'oxydes, on peut citer l'oxyde de zinc et l'oxyde de magnésium.

25 Le précurseur de bore peut être choisi parmi les oxydes de bore tels que B_2O_3 , l'anhydride borique H_3BO_3 , les composés de bore et de silicium tels que B_3Si , les composés d'oxygène et de bore tels que B_6O et le carbure de bore B_4C .

30 Dans ce procédé, l'élément radioactif peut être sous forme de composé tel qu'un oxyde.

Avec ce procédé, on peut préparer un composé de bore du type B_3Si incluant dans son réseau cristallin au moins un élément radioactif, en utilisant comme mélange de poudres un mélange de poudres de bore, 5 de silicium et d'au moins un élément radioactif. Dans ce cas, on peut réaliser simultanément la réaction à chaud et le frittage en effectuant un frittage réactif à une température de 1300 à 1400°C, sous une pression de 30 à 200 MPa.

10 Dans le cas où le composé de bore réalisé est du type B_6O , incorporant dans son réseau le ou les éléments radioactifs, on peut partir d'un mélange de poudres constitué de poudre de bore, d'un oxyde métallique tel que ZnO , et d'au moins un élément 15 radioactif. Dans ce cas, on fait réagir tout d'abord les poudres à une température de 1000 à 1500°C sous flux de gaz inerte, puis on réalise le frittage à une température de 1200 à 1800°C sous une pression de 30 à 200 MPa.

20 Selon l'invention, on peut aussi préparer une matrice de confinement sous forme de matériau composite, comprenant un composé de bore cristallin de structure rhomboédrique dans lequel est dispersé l'élément radioactif à vie longue par un procédé 25 comprenant :

- le mélange d'une poudre du composé de bore cristallin de structure rhomboédrique avec une poudre de l'élément radioactif ou d'un composé de cet élément choisi parmi les oxydes, et

- le frittage sous pression du mélange obtenu à une température de 1000 à 1800°C, sous une pression de 30 à 200 MPa.

Dans ce dernier cas, le composé de bore 5 peut être avantageusement B₃Si, B₆O ou B₄C.

Dans la matrice de confinement de l'invention, le ou les éléments radioactifs inclus peuvent représenter de 5 à 20% en masse du matériau.

D'autres caractéristiques et avantages de 10 l'invention apparaîtront mieux à la lecture de l'exemple suivant, donné bien entendu à titre illustratif et non limitatif.

Exposé détaillé d'un mode de réalisation

L'exemple qui suit illustre la préparation 15 d'une matrice de confinement sous forme de matériau composite à base de B₄C.

Dans cet exemple, on utilise CeO₂ pour simuler PuO₂ dans la perspective de matrices d'incinération.

On mélange 12 g de poudre de B₄C avec 1,2 g 20 de poudre de CeO₂, les deux poudres ayant une granulométrie inférieure à 50 µm. On soumet ensuite le mélange homogène de poudres à un frittage sous charge uniaxiale à une température de 1800°C sous une pression de 30 MPa.

On obtient ainsi un matériau composite dans lequel 8% en masse de cérium sont dispersés dans du B₄C.

Référence citée

5

[1] : WO95/02886.

REVENDICATIONS

1. Matrice de confinement pour le stockage ou l'incinération d'au moins un élément radioactif à vie longue, comprenant au moins un composé de bore cristallin de structure rhomboédrique incluant le(s) élément(s) radioactif(s) à vie longue.

5 2. Matrice selon la revendication 1, dans laquelle le(s) élément(s) radioactif(s) à vie longue 10 sont insérés dans le réseau cristallin du composé de bore.

15 3. Matrice selon la revendication 1, sous forme de matériau composite dans lequel le(s) élément(s) radioactif(s) à vie longue sont dispersés sous forme d'oxyde dans le composé de bore de structure rhomboédrique.

4. Matrice selon la revendication 3, dans laquelle le composé de bore est B_3Si .

20 5. Matrice selon la revendication 3, dans laquelle le composé de bore est B_6O .

6. Matrice selon la revendication 3, dans laquelle le composé de bore est B_4C .

25 7. Matrice de confinement selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 pour l'incinération d'au moins un élément radioactif dans laquelle le bore du composé de bore est enrichi en ^{11}B .

30 8. Procédé de préparation d'une matrice de confinement d'élément(s) radioactif(s) à vie longue comprenant au moins un composé de bore cristallin de structure rhomboédrique dans le réseau cristallin duquel sont insérés le(s) élément(s) radioactif(s) à

vie longue, qui consiste à mélanger une poudre dudit (desdits) élément(s) radioactif(s) ou de composé(s) de ce(s) élément(s) à une poudre de bore ou d'un précurseur de bore, puis à faire réagir à chaud le 5 mélange de poudres à une température de 800 à 1500°C, et à fritter les poudres obtenues.

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel la réaction à chaud et le frittage du mélange de poudres sont effectués simultanément par frittage 10 réactif à une température de 1000 à 1800°C sous une pression de 30 à 200 MPa.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 et 9, dans lequel le mélange de poudres comprend de plus un ou plusieurs additifs 15 choisis parmi les métaux, les catalyseurs et les oxydes métalliques et les adjuvants nécessaires pour former la matrice ou améliorer ses propriétés.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, dans lequel le précurseur de 20 bore est choisi parmi B_2O_3 , H_3BO_3 , B_3Si , B_6O et B_4C .

12. Procédé selon la revendication 9, dans lequel les poudres du mélange sont des poudres de bore, de silicium et d'au moins un élément radioactif, et dans lequel on réalise le frittage réactif à une 25 température de 1300 à 1400°C, sous une pression de 30 à 200 MPa.

13. Procédé selon la revendication 8, dans lequel les poudres du mélange sont des poudres de bore, d'un oxyde métallique et d'au moins un élément 30 radioactif et dans lequel on fait réagir tout d'abord les poudres à une température de 1000 à 1500°C, sous

flux de gaz inerte, puis on réalise le frittage à une température de 1200 à 1800°C, sous une pression de 30 à 200 MPa.

14. Procédé de préparation d'une matrice de confinement sous forme de matériau composite comprenant un composé de bore cristallin de structure rhomboédrique dans lequel est dispersé l'élément radioactif à vie longue, qui comprend :

- le mélange d'une poudre du composé de bore cristallin de structure rhomboédrique avec une poudre de l'élément radioactif ou d'un composé de cet élément choisi parmi les oxydes, et

- le frittage sous pression du mélange obtenu à une température de 1000 à 1800°C, sous une pression de 15 30 à 200 MPa.

15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel le composé de bore est B_4C , B_6O ou B_3Si .

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/FR 00/02841

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 G21F9/30 C04B35/58 C04B35/563 C04B35/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G21F C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 058 618 A (ARMINES) 25 August 1982 (1982-08-25) the whole document ----	8,14
A	FR 2 503 695 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 15 October 1982 (1982-10-15) the whole document -----	8,14

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 February 2001

Date of mailing of the international search report

21/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Brothier, J-A



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/02841

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0058618 A	25-08-1982	FR 2499967 A	20-08-1982
FR 2503695 A	15-10-1982	NONE	

